

(C) WPI / DERWENT

AN - 1982-80265E [38]  
 AP - JP19810018318 19810210  
 CPY - MITN  
 DC - E17  
 DR - 0386-S 0437-U 0460-U 0836-U 1714-S  
 FS - CPI  
 IC - B01J27/02 ; C07B61/00 ; C07C51/48 ; C07C59/01  
 MC - E10-C04D E10-C04G E10-F02C E10-G02H E32-A  
 M3 - [01] H4 H401 H481 H8 J0 J011 J1 J171 M280 M313 M321 M331 M342 M349  
 M381 M391 M416 M620 M720 M903 N164 N511 N512 N513  
 - [02] J5 J581 M210 M211 M212 M214 M232 M262 M282 M320 M416 M620 M781  
 M903 M910 Q508 Q615 R023  
 - [03] H7 H721 J0 J011 J171 J271 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220  
 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M272 M281 M320 M416  
 M781 M903 Q508 Q615 R023  
 PA - (MITN) MITSUBISHI GAS CHEM IND CO LTD  
 PN - JP57131736 A 19820814 DW198238 004pp  
 - JP1032813B B 19890710 DW198931 000pp  
 PR - JP19810018318 19810210  
 XIC - B01J-027/02 ; C07B-061/00 ; C07C-051/48 ; C07C-059/01  
 AB - J57131736 Process comprises adding extracting agent to reaction soln.  
 contg. alpha-hydroxyethylacetic acid (I) and acidic ammonium sulphate  
 obtd. by reacting acetonecyanhydrin with sulphuric acid and water and  
 hydrolysing the prod. to extract (I) and to leave acidic ammonium  
 sulphate in the aq. phase.  
 - Pref. to the reaction soln. contg. (I), acidic ammonium sulphate and  
 free sulphuric acid obtd. as above, alkali and extracting agent are  
 added to neutralise sulphuric acid and to extract (I) at the same  
 time. The reaction soln. is introduced from the middle of the  
 extractor, the extracting agent is introduced from the bottom and  
 water and alkali aq. soln. are introduced from the top of extractor,  
 to effect countercurrent extrn.  
 - Prod. is useful as raw material for methacrylic acid mfr.  
 IW - SEPARATE ALPHA HYDROXY ETHYL ACETIC ACID ADD EXTRACT MIXTURE ACIDIC  
 AMMONIUM SULPHATE HYDROLYSIS  
 IKW - SEPARATE ALPHA HYDROXY ETHYL ACETIC ACID ADD EXTRACT MIXTURE ACIDIC  
 AMMONIUM SULPHATE HYDROLYSIS  
 NC - 001  
 OPD - 1981-02-10  
 ORD - 1982-08-14  
 PAW - (MITN) MITSUBISHI GAS CHEM IND CO LTD  
 TI - Sepg. alpha hydroxy ethyl acetic acid - by adding extractant to its  
 mixt. with acidic ammonium sulphate and hydrolysing

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-131736

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 59/01  
51/48

識別記号

庁内整理番号  
7188-4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)8月14日

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ α-オキシイソ酪酸の分離法

⑯ 特 願 昭56-18318

⑰ 出 願 昭56(1981)2月10日

⑱ 発 明 者 飯田允男

新潟市松浜町3396-27

⑲ 発 明 者 笠原健一

新潟市山二つ1038

⑲ 発 明 者 伊崎寛正

新潟市松浜町3412-2

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5  
番2号

明 細 書

1. 発明の名称

α-オキシイソ酪酸の分離法

2. 特許請求の範囲

1) アセトンシアニドリン、硫酸及び水を反応させたのち加水分解して得たα-オキシイソ酪酸及び酸性硫酸アンモニウムを含有する反応液に抽剤を加え、α-オキシイソ酪酸を抽剤相に抽出し、酸性硫酸アンモニウムを水相に残存せしめることを特徴とするα-オキシイソ酪酸の分離法

2) アセトンシアニドリン、硫酸及び水を反応させたのち加水分解して得たα-オキシイソ酪酸、酸性硫酸アンモニウム及び遊離の硫酸を含有する反応液にアルカリ及び抽剤を加え、遊離の硫酸を中和すると共にα-オキシイソ酪酸を抽剤相に抽出する事を特徴とするα-オキシイソ酪酸の分離法

3) アセトンシアニドリン、硫酸及び水を反

応させたのち加水分解して得たα-オキシイソ酪酸、酸性硫酸アンモニウム及び場合により遊離の硫酸を含有する反応液に抽剤を加え、α-オキシイソ酪酸を抽出分離する方法において、抽出塔の中段付近より上記反応液を導入し、塔底部より抽剤を導入し、且つ塔頂濃縮部より水又はアルカリ水溶液を導入して向流抽出を行なうことを特徴とするα-オキシイソ酪酸の分離法

3. 発明の詳細な説明

本発明はアセトンシアニドリン、硫酸及び水を反応させたのち加水分解して得たα-オキシイソ酪酸、酸性硫酸アンモニウム及び場合により遊離の硫酸を含有する反応液からα-オキシイソ酪酸を分離する方法に関する。

α-オキシイソ酪酸は触媒存在下に加熱、脱水することにより容易にメタクリル酸になる。メタクリル酸は従来アセトンシアニドリンを過硫酸と混合し、アミド化反応を経て加水分解によりメタクリル酸となるが、この過程におい

ては中間体としてアミド酸、メタクリロアミドの酸塩を生成し、高粘度の反応液が生成する。この方法でメタクリル酸の収率を向上させるには反応液の急速な加熱、冷却が必要であるが、反応液の粘度が高い為急速な熱移動を行なわせることが困難であり、この為アミド化工程、加水分解工程と経過するたびに副反応の生起、反応生成物の分解等が起り目的とするメタクリル酸の収率は原料アセトンシアンヒドリンに対し70%程度に低下する。これに対しアセトンシアンヒドリン、酸及び水を反応させたのち加水分解して $\alpha$ -オキシイソ酪酸を得、これを加熱脱水してメタクリル酸とする方法はアセトンシアンヒドリンから収率良くメタクリル酸を得ることが出来すぐれた方法であるが、 $\alpha$ -オキシイソ酪酸と同時に酸性硫酸アンモニウムが副生し、これの共存下に加熱脱水反応を行なうときは $\alpha$ -オキシイソ酪酸の分解を起しメタクリル酸の収率を低下させるので、 $\alpha$ -オキシイソ酪酸と酸性硫酸アンモニウムは加水分解反応

の後直ちに分離することが必要である。しかし $\alpha$ -オキシイソ酪酸は水溶性が非常に大であり、共存する酸性硫酸アンモニウムの塩析効果を利用した分液分離は困難であり、又仮りに分液分離しても得られる有機相中には酸性硫酸アンモニウムの混入量が大きくなり次工程に悪影響を与える。

本発明はかかる問題点を解消した $\alpha$ -オキシイソ酪酸と酸性硫酸アンモニウムの分離方法に関するもので、アセトンシアンヒドリン、酸及び水を反応させたのち加水分解して得た $\alpha$ -オキシイソ酪酸及び酸性硫酸アンモニウムを含有する反応液に抽剤を加え、 $\alpha$ -オキシイソ酪酸を抽剤相に抽出し、酸性硫酸アンモニウムを水相に残存せしめる方法、アセトンシアンヒドリン、酸及び水を反応させたのち加水分解して得た $\alpha$ -オキシイソ酪酸、酸性硫酸アンモニウム及び遊離の酸を含有する反応液にアルカリ及び抽剤を加え、遊離の酸を中和すると共に $\alpha$ -オキシイソ酪酸を抽剤相に抽出し、酸性

硫酸アンモニウムを水相に残存せしめる方法、及び上記の方法において抽出塔の中設付近に上記加水分解後の反応液を導入し、塔底部より抽剤を導入し、且つ塔頂部より水又はアルカリ水溶液を導入して向流抽出を行なう方法である。

本発明においてアセトンシアンヒドリン、酸及び水を反応させて $\alpha$ -オキシイソ酪酸を得るには、アセトンシアンヒドリンに対する酸のモル比0.5~2.0、好ましくは0.9~1.2、アセトンシアンヒドリンに対する水のモル比0.2~1.0、好ましくは0.4~0.6、反応温度0~80℃、好ましくは40~60℃の条件下反応させたのち、温度60~130℃、好ましくは80~120℃でアセトンシアンヒドリンに対し2倍モル以上、好ましくは3~8モルの水を加え加水分解すれば良い。

本発明においては以上の反応により得られた $\alpha$ -オキシイソ酪酸及び酸性硫酸アンモニウムを含有する反応液に抽剤を加え、 $\alpha$ -オキシイ

ソ酪酸を抽剤相に抽出し、酸性硫酸アンモニウムを水相に残存せしめることにより $\alpha$ -オキシイソ酪酸を反応液から分離する。又反応液中に遊離の酸を含有する場合には反応液にアルカリ及び抽剤を加え遊離の酸を中和すると共に $\alpha$ -オキシイソ酪酸を抽剤相に抽出し、酸性硫酸アンモニウムを水相に残存せしめる事により $\alpha$ -オキシイソ酪酸を反応液から分離する。即ち反応液中に遊離の酸が含まれている場合には遊離の酸をアンモニアあるいは無機のアルカリ性物質により中和する事により、 $\alpha$ -オキシイソ酪酸の抽剤相中への分配係数が飛躍的に増大する。中和の方法としてはあらかじめ反応液をアルカリ処理後抽出操作を行なつても良く、又抽出時にアルカリ性水溶液を加え、抽出操作とアルカリ洗滌操作を同時に行なつても良い。

本発明において使用し得る抽剤は水性相から $\alpha$ -オキシイソ酪酸を選択的に抽出し得るものであり、これらを例示すればメタグリル酸、メタクリル酸エステル、あるいはこれらとベンゼ

ン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、n-ブタン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素との混合物、エチル、プロピル、ブチル、アミル等の低級炭化水素基を有するエーテル類及びケトン類、等であり、特にメタクリル酸、メタクリル酸エステル、炭化水素とメタクリル酸の混合物、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンのケトンが分配係数が大きく好ましい。

本発明における $\alpha$ -オキシイソ酪酸の抽出は温度0~100℃で反応液中の $\alpha$ -オキシイソ酪酸に対し0.5~2重量倍の割合で抽剤を接触させることにより行なう。

本発明における抽出操作は回分式でも行なうことが出来るが向流抽出塔を用い連続式で行なうことが好ましい。抽出塔としてはRDC塔(Rotary Disc Contactor)、往復回転式抽出塔、交互流動多孔板式抽出塔、ミキサーセトラ型抽出器等の抽出装置を使用することが出来る。塔の中段付近より反応液を、塔底部より抽剤を

4.6gを添加し、大気圧下温度70℃で充分振とうした後静置し抽剤相と水相とに相分離した。この液を分析し $\alpha$ -オキシイソ酪酸および酸性硫酸アンモニウムの量を求めそれぞれの分配係数を調べた処次の如くであつた。

第 1 表

抽 剤	分 配 係 数	
	$\alpha$ -オキシイソ酪酸	酸性硫酸アンモニウム
ベンゼン	0.07	$1 \times 10^{-5}$ 以下
トルエン	0.04	$1 \times 10^{-5}$ 以下
メタアクリル酸	4.5	$2.2 \times 10^{-2}$
ベンゼン-メタアクリル酸等量混合物	3.3	$8.0 \times 10^{-3}$
トルエン-メタアクリル酸等量混合物	2.5	$7.2 \times 10^{-3}$

## 実施例 2

実施例1と同じ反応液に第2表に示した抽剤を添加し、大気圧下温度50℃で実施例1と同

導入して向流抽出を行なうが、特に塔頂付近(濃縮部)より水又はアルカリ水溶液を添加するのが $\alpha$ -オキシイソ酪酸と酸性硫酸アンモニウムの分離効率を高める上で好適である。この場合の水の添加割合は抽出相に対し0.05~0.5重量倍程度が好ましい。

本発明によればアセトンシアンヒドリン、硫酸及び水を反応させたのち加水分解して得た $\alpha$ -オキシイソ酪酸及び酸性硫酸アンモニウムを含有する反応液から $\alpha$ -オキシイソ酪酸を選択的に分離することが可能であり、 $\alpha$ -オキシイソ酪酸を経由するメタクリル酸の製造法の工業化に極めて有用である。

## 実施例 1

アセトンシアンヒドリン、9.8g硫酸及び水を反応させた後加水分解して得た反応液( $\alpha$ -オキシイソ酪酸 2.8重量部、酸性硫酸アンモニウム 5.0重量部及び硫酸 2.7重量部を含む水溶液)100gに第1表に示した抽剤各

様に分配係数を調べた。

その結果を第2表に示す。

第 2 表

抽 剤	抽剤g 反応液g	分 配 係 数	
		$\alpha$ -オキシイソ酪酸	酸性硫酸アンモニウム
イソプロピルエーテル	0.46	1.53	$1.5 \times 10^{-5}$
ブチルエーテル	0.46	0.54	$2.8 \times 10^{-5}$
メチルエチルケトン	0.66	1.12	$1.5 \times 10^{-5}$
メチルイソブチルケトン	0.66	1.75	$4.6 \times 10^{-5}$

## 実施例 3

実施例1の反応液100gに2.5gアンモニア水溶液2gを添加し遊離の硫酸を中和したのち第3表に示した抽剤4.6gを添加し温度50℃で充分振とうした後静置し、抽剤相と水相とに相分離した。この液を分析し $\alpha$ -オキシイソ酪酸及び酸性硫酸アンモニウムの量を求めそれ

その分配係数を調べた処次の如くであつた。

第 3 表

抽 劑	分 配 係 数	
	$\alpha$ -オキシソ酪酸	酸性硫酸アンモニウム
ベンゼン-メタアクリル酸等量混合物	5.2	$9 \times 10^{-3}$
メチルイソブチルケトン	6.2	$9 \times 10^{-3}$

つた。

第 4 表

	抽 劑 相	抽 残 相
合 計	8.94 $\text{kg}/\text{H}$	4.08 $\text{kg}/\text{H}$
$\alpha$ -オキシソ酪酸	1.96	0.02
水	0.99	1.35
酸性硫酸アンモニウム	0.002	2.70
メチルイソブチルケトン	5.98	0.02

## 実施例 4

向流多段抽出塔（回収部18段，濃縮部8段）の中段よりアセトンシアンヒドリン、硫酸及び水を反応させて得られた反応液（ $\alpha$ -オキシソ酪酸 33重量％，酸性硫酸アンモニウム 45重量％，水 22重量％）6 kg/H，抽出塔塔底よりメチルイソブチルケトン 6 kg/H，塔頂より水 1.02 kg/Hをそれぞれ供給し，塔頂より抽剤相，塔底より抽残相（水相）を抜き出し向流抽出を行なつた結果は次の如くであ